

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-034827

(43)Date of publication of application : 06.02.1996

(51)Int.Cl.

C08G 6/02
C09J103/02
C09J161/02

(21)Application number : 07-055982

(71)Applicant : NATL STARCH & CHEM
INVESTMENT HOLDING CORP

(22)Date of filing : 15.03.1995

(72)Inventor : ALBRECHT NORMAN G
FORAN MICHAEL T

(30)Priority

Priority number : 94 213288 Priority date : 15.03.1994 Priority country : US

(54) PRODUCTION OF LOW-FORMALDEHYDE-CONTENT CROSSLINKING AGENT FOR ADHESIVE FOR CORRUGATED BOARD PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a stable low-formaldehyde-content crosslinking agent for an adhesive for corrugated board production by reacting a ketone with formaldehyde under specified conditions and adding hydrogen peroxide and a urea compound to the formed condensate.

CONSTITUTION: A ketone is reacted with formaldehyde in a molar ratio of 1/(2-5) at 20-80° C under aqueous alkali conditions to obtain a water-soluble formaldehyde condensate containing 1-4 wt.% unreacted formaldehyde. An effective amount of hydrogen peroxide is added to the obtained condensate, and reacted with unreacted formaldehyde at 60-100° C and at a pH of 3.0-6.5, and an effective amount of urea or dihydroxyethyleneurea is added thereto so that the unreacted formaldehyde content may be lowered to below 0.4 wt.%, based on the condensate, and the free formaldehyde containing component may be stabilized for a long term. It is desirable that the ketone is acetone, and the urea is added in an amount of 0.25-10 wt.%, based on the weight of the condensate.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-34827

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 6/02	N B B			
C 0 9 J 103/02	J A F			
161/02	J E P			

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-55982

(22) 出願日 平成7年(1995)3月15日

(31) 優先権主張番号 2 1 3 2 8 8

(32) 優先日 1994年3月15日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000824

ナショナル スターチ アンド ケミカル
インベストメント ホールディング コ
ーポレーション

アメリカ合衆国, デラウェア 19809, ウ
ィルミントン, シルバーサイド ロード
501

(72) 発明者 ノーマン ジー. アルブレット

アメリカ合衆国, ノース カロライナ
28146, サリスバリー, ディア レイク
ラン 840

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 段ボール製造用接着剤のための低ホルムアルデヒド含有分架橋剤の製造法

(57) 【要約】

【目的】 段ボール製造用接着剤組成物のための低ホルムアルデヒド含有分の架橋剤を製造する方法を提供する。

【構成】 本発明の方法は、ケトンおよびホルムアルデヒドを、水性アルカリ条件下で20～80℃において、1～4重量%の未反応ホルムアルデヒドを含む水溶性のホルムアルデヒド縮合体を得るように2～5モルのホルムアルデヒドに対して1モルのケトンのモル比で反応させ、そして、前記縮合体中に存在する未反応ホルムアルデヒドと反応させるように前記縮合体に少なくとも有効量の過酸化水素を加え、そして、未反応ホルムアルデヒドが縮合体の0.4重量%未満に低下するまで3.0～6.5のpHで60～100℃で反応を進行させ、長期間にわたって遊離ホルムアルデヒド含有分が安定になるように有効量の尿素またはジヒドロキシエチレン尿素を加えることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 低ホルムアルデヒド含有分の架橋剤を製造する方法であって、ケトンおよびホルムアルデヒドを、水性アルカリ条件下で 20～80℃において、1～4 重量%の未反応ホルムアルデヒドを含む水溶性のホルムアルデヒド縮合体を得るように 2～5 モルのホルムアルデヒドに対して 1 モルのケトンのモル比で反応させ、そして、前記縮合体中に存在する未反応ホルムアルデヒドと反応させるように前記縮合体に少なくとも有効量の過酸化水素を加え、そして、未反応ホルムアルデヒドが縮合体の 0.4 重量%未満に低下するまで 3.0～6.5 の pH で 60～100℃で反応を進行させる方法であって、長期間にわたって遊離ホルムアルデヒド含有分が安定になるように有効量の尿素またはジヒドロキシエチレン尿素を加えることを特徴とする方法。

【請求項 2】 ケトンがアセトンであり、且つ、縮合体の重量基準で 0.25～10 重量%の尿素が使用される請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 1. 0 モルの未反応ホルムアルデヒドに対して 1.0～2.5 モルの過酸化水素が使用され、且つ、反応が触媒の存在下で行われる請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 縮合体の重量基準で 2.5～7.5 重量%の尿素が使用され、且つ、最終のホルムアルデヒド縮合体製品が 5.0～6.5 の pH を有する請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】 1. 0 モルの未反応ホルムアルデヒドに対して 1.0～2.5 モルの過酸化水素が使用され、且つ、触媒が硫酸第二鉄または硫酸第一鉄である請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 未反応ホルムアルデヒドが縮合体の 0.2 重量%未満に低下される請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】 尿素が使用される請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】 先行の請求項のいずれかに記載の方法により製造された架橋剤。

【請求項 9】 耐水性でアルカリ硬化性のデンブンプベースの段ボール用接着剤組成物であって、

A) 接着剤総重量基準でデンブンプ、10～40 重量%、

B) デンブンプ総重量基準でアルカリ、0.3～5 重量%、

C) 接着剤総重量基準で水、54～89 重量%、および、

D) デンブンプ総重量基準で、請求項 1 記載の方法により製造された架橋剤、乾燥基準で 0.3～12 重量%、を含む組成物。

【請求項 10】 段ボールを製造する方法であって、

1) 段付けされた紙片の波形の先端に、請求項 9 記載の耐水性でアルカリ硬化性のデンブンプベースの段ボール用接着剤を適用すること、

2) 接着層を形成するように、前記段付けされた紙片の

接着剤コートされた先端にフェーシングを適用すること、
の工程を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、低下し且つ安定化した遊離アルデヒド含有分を有し、そして、それがダンボールの製造に使用されるデンブンプベースのアルカリ性のダンボール用接着剤組成物における耐水添加剤として有用であるケトン/アルデヒド架橋性樹脂に関する。より詳細には、本発明は、実質的に遊離アルデヒド含有分を減らすように過酸化水素で処理された、そして、安定化し、且つ、更に遊離アルデヒド含有分を低下するように尿素化合物で更に処理されたケトン/アルデヒド樹脂に関する。

【0002】段ボールの製造に使用される手順は、通常、最初に板紙片が熱ロールまたは段ロールの手段により波形付けられる連続加工を含む。それから、この段付けされた板紙片の片面上の突き出している先端を接着剤でコートし、そして取引上フェーシングとして一般に知られている板紙の平坦なシートを、その後、これらの先端に適用する。合わせるようにして 2 枚の板紙片に熱および圧力を加えることにより、それらの間に接着層が形成される。上記に記載の手順は、フェーシングが片面にのみ適用される点でシングルフェースド板紙として知られているものを製造する。内側の段付けされた層が 2 枚のフェーシング間に挟まれているダブルフェースド板紙が望まれるならば、シングルフェースド板紙の露出した先端に接着剤を適用し、そして、その後、熱および圧力の影響下でコルゲーターの結合セクションにおいて、接着剤コートした先端を第二のフェーシングにプレスする第二操作が行われる。通常の波形付け加工並びにコルゲーターの使用および操作は Bauer の米国特許第 2,051,025 号および第 2,102,937 号に記載されている。

【0003】デンブンプベースの接着剤は、その望ましい接着特性、低製造コストおよび製造容易性を理由として、波形付け加工に最も一般的に使用されている。

【0004】最も基本的なデンブンプ段ボール用接着剤は煮沸したデンブンプの水性分散体中に懸濁した原料のゲル化していないデンブンプを含むアルカリ接着剤である。この接着剤は、ゲル化したまたは煮沸したキャリアーの第一混合物を生じるように水酸化ナトリウム（カセイソーダ）により水中でデンブンプをゲル化させることにより製造されるものであり、それは、その後、原料の（ゲル化していない）デンブンプ、ホウ砂および水の第二混合物にゆっくりと加えられて完全な配合の接着剤を生じる。波形付け加工において、接着剤は段付けされた紙媒体またはシングルフェースド板紙の先端に接着剤（通常、25℃～55℃）を適用し、その時、熱の適用が原料のデンブンプをゲル化させ、結果的に即座に粘度が増加して接着層が形成される。このような接着剤は上記の Bauer の特許に記載されている。通常の「キャリアーを有しない」デン

パン接着剤はMcElmuryらの米国特許第3,487,033号およびSchoenbergerらの米国特許第3,355,307号に記載されている。

【0005】接着剤が、高い湿度、液体の水、溶解する氷等への長期間の暴露に耐えることができる耐水性の結合を作ることが段ボールの製造においてしばしば望まれまたは必要である。耐水性の段ボール用接着剤を製造するために多くの試みが工夫された。1つの方法は、尿素-アルデヒド樹脂が、硫酸アルミニウムのような酸性触媒とともに組成物に加えられ、製造された段ボールとその接着剤に耐水性結合を作るとような酸性のデンプンベースの接着剤の調製を含む。しかし、接着剤そのものはコルゲーター結合速度、粘度安定性およびポットライフのような他の重要な特性に欠け、そして過度のホルムアルデヒド臭を示す。更に、酸性の段ボール用接着剤は腐蝕性の傾向がある。

【0006】酸性段ボール用接着剤に関わる多くの欠点により、段ボール産業において使用される耐水性のアルカリ硬化性デンプンベースの接着剤が開発されてきた。その調製において、熱硬化性樹脂、例えば、ユリアーホルムアルデヒド樹脂、レソルシノールホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ジアセトンアクリルアミドホルムアルデヒド樹脂、ケトンホルムアルデヒド樹脂およびウレアアセトンホルムアルデヒド樹脂縮合体はアミロース成分が耐水性結合を生じるように架橋剤として接着剤に加えられる。これらの樹脂のうちで優れた耐水性で好ましいものは米国特許第2,529,851号に開示されているようなケトンホルムアルデヒド縮合体であり、特に、アセトンホルムアルデヒド樹脂である。これらの樹脂から製造された幾つかの樹脂は、しかしながら、低いポットライフおよび粘度安定性並びにかなりのホルムアルデヒド臭が問題である。

【0007】近年、ホルムアルデヒドの毒性およびそれに関する政府の規制の増加により、工業作業所におけるホルムアルデヒドの暴露量を低下させる真剣な努力がなされてきている。段ボール用接着剤に架橋剤として使用されるようなアセトアルデヒド樹脂は縮合体の重量基準で約1.0~4.0%の遊離(未反応)ホルムアルデヒドを含む。米国特許第3,019,120号および第3,294,716号に教示されているような架橋剤中のホルムアルデヒド含有量を低下させる以前の試みは、有意な程度に遊離ホルムアルデヒド量を低下させず、および/または、形成された結合中に達成される耐水性の程度を減少することになった。

【0008】Silanoらの米国特許第4,366,275号において、デンプンベースのアルカリの段ボール用接着剤組成物で使用される架橋剤は、アセトンホルムアルデヒド縮合体およびジメチロールジヒドロキシエチレン尿素(DMDHEU)の混合物を含み、ここで、存在するDMDHEUの少な

くとも一部分は、アセトンホルムアルデヒド縮合体中に含まれた遊離ホルムアルデヒドとジヒドロキシエチレン尿素との反応により「現場」製造される。この特許は、アセトンホルムアルデヒド樹脂縮合体中の未反応ホルムアルデヒドは約0.1~2重量%に低下されることを開示している。しかし、経験によると、殆どの場合に、遊離ホルムアルデヒドは縮合体の約0.5~0.9重量%の含有率にまでしか低下しない。現在の産業界は、更により低い含有率の未反応ホルムアルデヒドになることを要求する。

【0009】最近の特許であるWillgingの米国特許第5,079,067号は、酸触媒の存在下で遊離ホルムアルデヒドと窒素塩基および尿素とを反応させることにより、ホルムアルデヒド含有樹脂中の遊離ホルムアルデヒドを(水性樹脂組成物の)重量基準で0.3%未満の含有率まで低下させることを開示している。

【0010】別の最近の特許であるJ.Schoenbergの米国特許第5,247,066号は、未反応ホルムアルデヒドを過酸化水素で処理することによりケトンホルムアルデヒド架橋剤中の遊離ホルムアルデヒド含有率を低下させる別の方法を開示している。この方法は縮合体(即ち、水性の縮合体または溶液)の約0.4重量%未満の含有率にまで遊離ホルムアルデヒド含有分を有意に低下したが、特定の条件下、特に、大気または周囲条件を上回る高温において時間とともに不安定性の若干の増加が起こりうる。

【0011】従って、本発明の目的はケトンホルムアルデヒド架橋剤、特に過酸化水素で処理したものを提供することであり、それは非常に低い含有率の遊離ホルムアルデヒド(縮合体重量の0.4%未満、好ましくは0.2%未満)を有し、そして増加した遊離ホルムアルデヒドの経時安定性を有する。

【0012】本発明の別の目的は、段ボール製造において、かかる架橋剤を含む耐水性のデンプンベースのアルカリ性接着剤組成物を提供することである。

【0013】上記および関連する目的は、縮合体(即ち、水性の縮合体または溶液)の重量の約0.4%未満の含有率にまで遊離ホルムアルデヒド含有分を有意に低下させるように約1.0~2.0モル%の過酸化水素で処理され、そして増加した経時安定性を提供しながら更にホルムアルデヒド含有分を低下させまたは維持するように有効量の尿素で処理されたケトンホルムアルデヒド縮合体を含む架橋剤を使用することより達成される。

【0014】低ホルムアルデヒド含有分架橋剤の調製のための明細書中で記載される方法において、アセトンのようなケトンおよびホルムアルデヒドは1モルのケトンおよび約2~5モルのホルムアルデヒドのモル比で水性アルカリ条件下で約20~約80℃で反応して、約1~約4重量%の未反応ホルムアルデヒドを含む水溶性のケトンホルムアルデヒド縮合体を生成し、そして、ここで、

縮合体中に存在する未反応のホルムアルデヒドと反応させるように少なくとも有効量の過酸化水素を前記縮合体に加えて、未反応ホルムアルデヒドが縮合体の重量基準で約0.4%未満、そして好ましくは約0.2%未満にまで低下するまで約3.0～6.5のpHで約60～100℃で反応を進行させ、そして、改善は、経時安定な遊離ホルムアルデヒドを提供するように、有効量の尿素またはジヒドロキシエチレン尿素（以下DHEUと呼ぶ。）を加えることを含む。

【0015】本発明のアルカリ硬化性のデンブンプベースの段ボール用接着剤は、

A. 接着剤の総重量基準で約10～40重量%のデンブンプ、これはゲル化していないおよびゲル化した部分のデンブンプを含む（キャリアーを有しない接着剤の場合には、デンブンプの総含有分）である；

B. デンブンプの総重量基準で約0.3～5重量%のアルカリ；

C. 接着剤の総重量基準で約54～89重量%の水；および、

D. デンブンプの総重量基準で約0.3～12重量%の乾燥基準の、下記に記載のような低いホルムアルデヒド含有分架橋剤、を含む。

【0016】尿素はホルムアルデヒドと反応することが知られているが、過酸化水素で達成されるような低含有率にまで遊離ホルムアルデヒドを低下させるには有効でない。しかし、過酸化水素と尿素の組み合わせは低いアルデヒド含有分をもたらす、そして、有意に、増加した遊離ホルムアルデヒド経時安定性を提供する。

【0017】本発明の架橋剤は、約1～約4重量%の未反応（遊離）ホルムアルデヒドを含む水溶性ケトン-ホルムアルデヒド縮合体を製造するように水性アルカリ条件下で約20～80℃、好ましくは40～60℃でケトンとホルムアルデヒドを反応させることにより最初に形成される。反応体の比率は、通常、約1モルのケトンに対して約2～5モルのホルムアルデヒドであり、好ましくは1モルのケトンに対して2.5～4.5モルのホルムアルデヒドであろう。縮合体の調製において、反応は所望により窒素雰囲気下で行ってよい。使用されるアルカリ度および反応温度は不溶性の製品に硬化してない水溶性縮合体を生じるために必要であるアルカリ度および反応温度を越えてはならないことが認識されるであろう。通常、反応混合物のpHは、水酸化ナトリウムのようなアルカリ性の薬剤の水溶液を漸増的に添加することにより約8～12、好ましくは9～11に維持される。反応はホルムアルデヒド含有分をモニターし、そしてそれが約3%を下回ったときに、生成物を約25～45℃に冷却し、そして酢酸、水酢酸および蟻酸のような酸で4.8～6.2のpHに中和する。反応時間は主として反応混合物の温度、アルカリ度および所望の固体含有分によるが、反応時間は通常には約1～4重量%の遊離ホルムアルデヒドを含む水溶性アセトン-ホルムアルデヒド縮合体を得るための時間であ

る。この縮合体は、通常、40～65重量%の固体含有分を有するであろう。過酸化水素（30～50%水溶液）は、ホルムアルデヒド濃度に対する化学量論量の150%過剰までで縮合体に加えられる。より高い濃度の過酸化水素は使用されてよいが、遊離ホルムアルデヒド1モルに対して2.5モルを越える量の過酸化水素を使用することはコスト的に正当化されないであろう。それから、縮合体/過酸化水素混合物は約60～100℃に加熱され、その範囲に4～10時間維持される。ホルムアルデヒド含有分は再びモニターされる。反応は、通常、ホルムアルデヒド含有分が0.4%未満になったときに、混合物を冷却しそして必要ならば5.0～6.5のpHレベルに調節することにより停止される。

【0018】架橋剤の製造において、ケトンは、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン等を含むあらゆる既知のタイプであってよい。アセトンおよびその二量体、即ち、ジアセトンアルコールまたはメシチルオキシドは特に有用であり、アセトンはその価格、入手性および反応性の理由から特に好ましい。使用されるホルムアルデヒドの元となるのは、気体のホルムアルデヒド、ホルムアルデヒド、トリオキシメチレン、ヘキサメチレントトラアミンおよびパラホルムアルデヒド水溶液を含む。

【0019】ケトン-ホルムアルデヒド縮合体の遊離ホルムアルデヒド量の低下は遊離ホルムアルデヒドを酸化させるように縮合体に有効量で（化学量論量の150%過剰を越えない）過酸化水素を加えることにより得られる。より詳細には、縮合体は約1.0～2.5モルの過酸化水素、好ましくは1.5～2.0モルの過酸化水素により処理される。過酸化水素とホルムアルデヒドの反応は、通常、蟻酸の生成のために、pH3.0～6.0のレベルに混合物pHを低下させるであろう。遊離ホルムアルデヒドおよび過酸化水素の反応は、反応混合物中の遊離ホルムアルデヒド含有分が混合物の0.4重量%未満に低下するまで60～100℃で進行させる。

【0020】この工程の変形において、縮合体は、過酸化水素との反応の間、7～10のアルカリpHに維持される。これは水酸化ナトリウムのような塩基の添加により行われうる。これらのpH条件下で、温度は約30～40℃に維持されるべきである。より高い温度および/またはより高いpHレベルは過酸化水素の分解を促進するから望ましくない。

【0021】酸化反応を停止したときに、少量の残存過酸化水素（通常、混合物の0.5重量%未満）は残っていてよい。その後、反応物は、通常、水酸化ナトリウムまたは他の適切な塩基または酸により約5.0～6.5のpHレベルに調節される。約4.0～8.0の最終製品のpHはホルムアルデヒド安定性のためには適切であるが、中性またはアルカリpHレベルにおいて、樹脂がホルムアルデヒドを生成する傾向があるので、約5.0～6.5の最終製品の

pHを有することが好ましい。このように製造された架橋剤は、本発明のデンブンプースのアルカリ性の段ボール用接着剤中での使用に適切である。

【0022】必須ではないが、縮合体中の遊離ホルムアルデヒドの酸化は、例えば、硫酸第二鉄、硫酸第一鉄、酢酸第一鉄、硫酸第二銅もしくは硫酸第一銅またはこのような反応に適切な既知の触媒により触媒されてもよい。硫酸第二鉄の使用は、それが低い毒性であり、そしてそれが遊離ホルムアルデヒドの所望のレベルへ達成するために必要な反応時間を有意に低下させるから好ましい。通常、触媒は反応混合物の10~100ppmの量で加えられる。

【0023】本発明により示される改善は、長期間、即ち、3 カ月以上にわたって増加した安定性を提供しながら遊離ホルムアルデヒド含有分を更に低下させまたは維持するように、ケトン-ホルムアルデヒド縮合体を尿素化合物により処理することを含む。使用される尿素化合物は尿素およびジヒドロキシエチレン尿素を含む。使用される量は経時に対して安定な遊離ホルムアルデヒド含有分を提供するために有効な量であろう。そして、一般に、これは縮合体の重量基準で約0.25~10重量%、好ましくは約2.5~7.5重量%の尿素的範囲であろう。この量はpHおよび温度のような条件により変化するであろう。

【0024】本発明の段ボール用接着剤は、デンブンプ、水、アルカリ、明細書中に記載されたような選ばれた低含有分ホルムアルデヒド架橋剤、および、任意に、ホウ砂を含む。接着剤組成物のゲル化したデンブンプおよび/またはゲル化していないキャリアーのデンブンプ部分であることができるデンブンプ成分は、以前からデンブンプ段ボール用接着剤組成物中に使用されている、天然または転化された幾つかのデンブンプから選ばれてよい。適切なデンブンプは、例えば、コーン、ポテト、ワクシーメイズ、タピオカ、ソーガム、ホイートに由来するデンブンプ、並びに、高アミロースデンブンプ、即ち、30重量%以上のアミロースを含むデンブンプ、およびこれらのデンブンプの様々な誘導体を含む。このため、使用可能なデンブンプには、弱酸処理、酸化等のような既知の工程により製造された弱沸騰タイプ(thin-boiling types)、エーテル、エステルのような種々のデンブンプ誘導体、および高アミロース含有分を有するこれらのデンブンプの誘導体が含まれる。好ましいデンブンプはアルカリ型の段ボール用接着剤に通常に使用されるものである。

【0025】接着剤のデンブンプ含有分は接着剤の意図された最終使用用途および使用されるデンブンプのタイプのような幾つかのファクターによりかなり変化する。ゲル化したおよびゲル化していないデンブンプの部分を含む、使用されるデンブンプの総量は、通常、接着剤の総重量基準で約10~40%、そして好ましくは18~35%の範囲であろう。接着剤組成物の残部は、デンブンプ総重量基準

での約0.3~5%のアルカリ、例えば、水酸化ナトリウム、デンブンプ総重量基準での約0.3~12%の乾燥基準の、好ましくは1~5%の下記に記載の低含有分ホルムアルデヒドの架橋剤、および接着剤総重量基準での約54~89%の水を含む。

【0026】望むならば、デンブンプ総重量基準で約5%までの、少量のほう砂または他のほう素含有塩は接着剤の粘着性を向上させるために接着剤に加えられる。

【0027】ここで使用されるアルカリ(塩基)は好ましくは水酸化ナトリウムであるが、他の塩基は部分的に使用され、または水酸化ナトリウムに完全に置き換えて使用されてよく、例えば、それは水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウムのようなアルカリ土類金属水酸化物、酸化バリウムのようなアルカリ土類金属酸化物、炭酸ナトリウムのようなアルカリ金属炭酸塩および珪酸ナトリウムのようなアルカリ金属珪酸塩を含む。アルカリは水溶液でもまたは固体の形で使用されてよい。

【0028】ここで、接着剤組成物の必須成分に加えて、望むならば、あらゆる通常非化学官能性添加剤は微量で接着剤中に含まれてよい。このような添加剤は、例えば、湿潤剤、タンパク質、可塑剤、可溶化剤、粘弾性調節剤、ほう砂のような粘着付与剤、水質調節剤、浸透抑制剤、しゃく解剤、例えば、尿素、ゲル化温度調節剤、不活性充填剤、例えば、クレーおよび微粉碎ポリマー、増粘剤、例えば、無機コロイドクレー、グアー、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、エチレンオキシド等のポリマー、ポリビニルアセテートのようなエマルジョンを含む。

【0029】アセトン-ホルムアルデヒド架橋剤および段ボール用接着剤に関する更なる記載は、J.Schoenbergらに1993年9月21日に付与された米国特許第5,247,066号にみられることができ、それを引用により明細書中に取り入れる。

【0030】ここで、接着剤組成物の製造において、接着剤中に必要な総デンブンプの一部分は水中でカセイソーダでゲル化されてキャリアーを形成し、それは、その後、原料のデンブンプ、ほう砂および水の混合物にゆっくりと加えられる。架橋剤は所望により原料デンブンプ混合物または最終接着剤混合物に加えられる。段ボール用接着剤組成物のこの記載はキャリアーデンブンプおよび原料デンブンプを含む組成物に関するが、次のアルカリ処理時に部分的に膨潤するようなゲル化していないデンブンプを含む単一デンブンプ成分だけを有するキャリアーを有しない組成物をも含むことができる。

【0031】このように得られた接着剤は、段ボール製造に現在使用されているいずれかの装置を使用して、シングルフェースドまたはダブルフェースド板紙を結合するために使用されることができる。接着剤は、段付けされた紙片の突出先端への接着剤の適用前に、好ましくは

25℃～55℃の温度に維持される。実際の適用は、殆どの段ボール機械に通常に使用されているグルーロールの使用により達成されるが、望むならば、接着剤の異なる分配を達成することができる他の適用方法が使用されてもよい。段付けされた紙片に接着剤を適用した後、当業界に知られているように、それを熱および圧力の影響下でフェーシング板紙と接触させる。ダブルフェースドボードは、開放の段付けされた表面と第二フェーシングとを通常の手順により接触させることにより続いて製造されることができる。

【0032】次の実施例は本発明の特定の態様を例示する。実施例において、特に指示がないかぎり、全ての部および百分率は重量基準で与えられ、そして全ての温度は摂氏で与えられる。

【0033】ここで、アセトン-ホルムアルデヒド縮合体中に含まれる遊離ホルムアルデヒドの量を決定するのに、12gの縮合体試料250ml フラスコ中で計量し、そしてそれに粉碎された氷を加える滴定法が使用された。その後、これは、pH10～10.5が達成されるまで0.1N水酸化ナトリウムで滴定される。127g/lの亜硫酸ナトリウム溶液は50mlの量で加えられ、得られた溶液は、上記のpHが達成されるまで0.10N塩酸で滴定される。試料の遊離ホルムアルデヒド含有分を決定するための式は、

【0034】% 遊離ホルムアルデヒド=(ml 0.10 N HCl x 0.30)/試料の重量(g)

【0035】実施例I

アセトン-ホルムアルデヒド縮合体の代表的な製造およびこの縮合体の過酸化水素による酸化を例示する。

【0036】加熱および攪拌手段を具備した反応容器において、58g(1 モル) のアセトンを252.3g(4.2モル) の

50% ホルムアルデヒド水溶液と混合し、そしてこの溶液を50～55℃に加熱する。約0.7gの6.25Nの水酸化ナトリウムを加え、そして混合物を発熱反応の間に55℃～60℃に維持する。反応温度を57℃～58℃に維持しながら、2.5～3 時間にわたって追加の21.8gの6.25Nの水酸化ナトリウムを加える。反応を更に0.25時間続け、その後、混合物のホルムアルデヒド含有分を分析する。ホルムアルデヒド濃度が2.5%を下回ったときに、加熱を止め、縮合体生成物を40℃に冷却する。pHを氷酢酸により5～6に調節する。

【0037】上記に記載のように調製した491.4gのアセトン-ホルムアルデヒド縮合体(混合物の重量基準で1.1%のホルムアルデヒド濃度、0.18モル)、40.8gの30%過酸化水素水溶液(0.36 モル) および0.019gの $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 六水和物の混合物を、温度計、凝縮器およびテフロンスターラーを具備したガラス製の丸底フラスコに加えた。混合物を85℃で4 時間加熱し、そして、2.75時間後に混合物の重量基準で0.13%の縮合体中のホルムアルデヒド濃度、および4 時間後に0.05重量%のホルムアルデヒド濃度を有した。その後、この溶液を冷却し、6.25Nの水酸化ナトリウム15.0mlを使用してpH6.0に中和した。過酸化水素濃度は混合物の0.06重量%であった。

【0038】実施例II

実施例Iのアセトン-ホルムアルデヒド樹脂は尿素およびDHEU(ジヒドロキシエチレン尿素)で異なる条件下で処理し、43℃での老化研究を使用して時間とともに遊離ホルムアルデヒド含有分を評価した。結果を次の表に示す。

【0039】

【表1】

表

43°Cでの老化実験

実験	製品 pH	% 尿素	% DHEU	%遊離ホルムアルデヒド					
				初期	1週間	2週間	3週間	4週間	8週間
1	6.0	0.0	0.0	0.14	0.26	0.27	0.29	0.28	0.3
2	6.0	5.0	0.0	0.12	0.13	0.09	0.08	0.07	0.06
3	8.0	0.0	0.0	0.15	0.31	0.37	0.40	0.41	0.42
4	8.0	5.0	0.0	0.12	0.12	0.11	0.11	0.10	0.12
5	7.0	2.5	0.0	0.13	0.15	0.15	0.14	0.13	0.18
6	4.5	0	0	0.09	0.15	0.18	0.19	0.19	—
7	4.5	1.0	0	0.08	0.11	0.14	0.15	0.15	—
8	4.5	0	1.0	0.12	0.15	0.17	0.17	0.18	—
9	6.5	0	0	0.11	0.23	0.29	0.32	0.33	—
10	6.5	1.0	0	0.10	0.16	0.18	0.19	0.20	—
11	6.5	0	1.0	0.14	0.21	0.23	0.24	0.25	—
12	4.0	0	0	0.11	0.16	0.21	0.23	0.22	0.21
13	4.0	5.0	0	0.07	0.10	0.11	0.11	0.11	0.10

【0040】これらは、縮合体が尿素またはDHEUにより処理されたときに、経時に対する遊離ホルムアルデヒド含有分の有意な向上を示す。このことは、尿素処理された縮合体では処理されていない試料の縮合体と比較して、経時とともに遊離ホルムアルデヒド含有率が減少または維持されている、或いはより小さく増加している（より安定）ことにより証明される。

【0041】本発明を使用することの利点を更に示す*30

*めに、比較例（実験14および15）を下記に示し、ここで、上記に示したのと同様のアセトン-アルデヒド樹脂を使用した、過酸化水素により酸化されておらず、尿素により処理されたもの（実験15）および尿素により処理されていないもの（実験14）を上記のように評価した。

【0042】

【表2】

実験	製品 pH	% 尿素	%遊離ホルムアルデヒド					
			初期	1週間	2週間	3週間	4週間	8週間
14	7.1	0	1.96	1.95	1.90	1.91	1.88	1.77
15	7.2	5	1.73	0.66	0.68	0.69	0.68	0.61

【0043】これらの結果は過酸化水素および尿素の両方の組み合わせが使用されたときには、安定で且つ低い*

※遊離ホルムアルデヒド含有分が達成される結果となったことを示す。

フロントページの続き

(72)発明者 マイケル ティー・フォラン
アメリカ合衆国、ニュージャージー
08876、サマービル、ロビン ロード 985